

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 7 :</b> <b>A61K 7/16</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/54739</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 21. September 2000 (21.09.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/01828 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. März 2000 (03.03.00)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 11 055.7 12. März 1999 (12.03.99) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstr. 67, D-40589 Düsseldorf (DE). BIOTEC ASA [NO/NO]; Strandgata 3, N-9008 Tromsø (NO).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> GRIESBACH, Ute [DE/DE]; Ludolfstr. 13, D-40597 Düsseldorf (DE). WACHTER, Rolf [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Str. 48, D-40595 Düsseldorf (DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Str. 31, D-41352 Korschenbroich (DE). ENGSTAD, Rolf, E. [NO/NO]; Strandgata 3, N-9008 Tromsø (NO).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CA, CN, JP, KR, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> USE OF SURFACTANT MIXTURES <b>(54) Bezeichnung:</b> VERWENDUNG VON OBERFLÄCHENAKTIVEN GEMISCHEN <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to the use of surfactant mixtures, comprising (a) anionic and/or non-ionic surfactants and (b) water-soluble <math>\beta</math>-(1,3) glucans which are substantially free of <math>\beta</math>-(1,6) links. Said mixtures are used to produce oral hygiene and dental hygiene products, in particular, toothpastes. The preparations are characterised in that the mucous membranes in the mouth have a particularly high degree of tolerability with regard thereto, by exhibiting exceptional foaming properties and a stable distribution of the abrasive substances.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Vorgeschlagen wird die Verwendung von oberflächenaktiven Gemischen, enthaltend (a) anionische und/oder nichtionische Tenside und (b) wasserlösliche <math>\beta</math>-(1,3)-Glucane, die im wesentlichen frei von <math>\beta</math>-(1,6)-Verknüpfungen sind, zur Herstellung von Mund- und Zahnpflegemitteln, insbesondere von Zahnpasten. Die Zubereitungen zeichnen sich durch eine besondere Mundschleimhautverträglichkeit, ein besonderes Schaumvermögen und eine stabile Verteilung der Abrasivstoffe aus.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verwendung von oberflächenaktiven Gemischen

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Mund- und Zahnhygiene und betrifft die Verwendung von Zubereitungen, enthaltend anionische und/oder nichtionische Tenside und ausgewählte Glucane zur Herstellung von Mund- und Zahnpflegemitteln sowie Zahnpasten einer definierten Zusammensetzung.

### Stand der Technik

Unter dem Begriff Mund- und Zahnpflegemittel versteht der Fachmann zum einen flüssige Zubereitungen, die als Mundwasser den Mund- und Rachenraum desinfizieren, zum anderen werden damit pastöse oder seit einiger Zeit auch gelförmige Zahnreinigungsmittel verstanden. Diesen Zubereitungen ist die Anforderung durch den Verbraucher gemein, besonders schleimhautverträglich zu sein, um insbesondere bei kleineren Verletzungen im Mund- oder Rachenraum nicht zu Irritationen Anlaß zu geben. Im Fall der Zahnpflegemittel kommt hinzu, daß die Zubereitungen schaumstark, geschmacksneutral und reinigungsaktiv sein müssen.

In diesem Zusammenhang sei beispielsweise auf die Deutsche Patentanmeldung **DE-A1 4406748** (Henkel) verwiesen, aus der Mund- und Zahnpflegemittel bekannt sind, deren Tensidkomponente hauptsächlich von anionischen Tensiden vom Typ der Monoglyceridsulfate und nichtionischen Tensiden vom Typ der Alkylglucoside gebildet wird. Von Nachteil ist jedoch, daß diese Mittel des Stands der Technik im Hinblick auf Mundschleimhautverträglichkeit, Schaumstabilität und Reinigungsleistung nicht völlig befriedigend sind. Ein besonderes Problem besteht ferner darin, Abrasivstoffe in Zahnpasten und insbesondere Zahngele so zu dispergieren, daß auch bei Temperaturlagerung weder eine Agglomeration noch eine Separation stattfindet.

In diesem Zusammenhang sei auf die internationale Patentanmeldung **WO 96/34608** (Colgate) hingewiesen, aus der die Verwendung von  $\beta$ -Glucanen gegen Xerostomia bekannt ist. Gegenstand der **US 3,931,398** (Colgate) ist die subkutane Verabreichung von Glucanen in der Nähe der Mundhöhle zur Bekämpfung von Karies. In der Deutschen Patentanmeldung **DE-A1 3621303** (FMC) werden Gele auf Basis von  $\beta$ -1,3-Glucanen vorgeschlagen, die beispielsweise aus Agrobakterium gewonnen werden und in Zahnpasten eingesetzt werden können. Schließlich sind aus der **US 4,340,673** (Merck) spezielle Glucane

mit Molekulargewichten oberhalb von 500.000 bekannt, welche zur Bekämpfung von Plaque eingesetzt werden.

Die Aufgabe der Erfindung hat daher darin bestanden, den geschilderten Nachteilen des Stands der Technik abzuweichen und insbesondere Mund- und Zahnpflegemittel, speziell Zahnpasten, zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig durch eine optimierte Mundschleimhautverträglichkeit, durch eine verbesserte Schaum- und Reinigungsleistung, immunstimulierende und antimikrobielle Eigenschaften sowie insbesondere eine stabile Verteilung der Abrasivkörper auszeichnen.

### **Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von oberflächenaktiven Gemischen, enthaltend

- (a) anionische und/oder nichtionische Tenside und
- (b) wasserlösliche  $\beta$ -(1,3)-Glucane, die im wesentlichen frei von  $\beta$ -(1,6)-Verknüpfungen sind,

zur Herstellung von Mund- und Zahnpflegemitteln, insbesondere von Zahnpasten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß schon der Zusatz geringer Mengen von wasserlöslichen  $\beta$ -(1,3)-Glucanen, die substantiell frei von unerwünschten (1,6)-Verknüpfungen sind, zu bekannten Mund- und Zahnpflegemitteln mit einem Gehalt an üblichen anionischen und/oder nichtionischen Tensiden nicht nur deren Mundschleimhautverträglichkeit verbessert, sondern auch die Plaqueentfernung unterstützt, den Schaum stabilisiert und insbesondere eine homogene und lagerstabile Verteilung von Abrasivstoffen bewirkt. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß die Zubereitungen des weiteren antimikrobiell wirksam sind und das Immunsystem anregen. Unter Mittel sollen im Zusammenhang mit der Erfindung daher nicht ausschließlich Zahnpasten und Zahngele, sondern auch wäßrige oder alkoholbasierte Mundwässer sowie Kaugummi verstanden werden.

### **Anionische und/oder nichtionische Tenside**

Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)-sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte

auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Aus anwendungstechnischen Gründen - insbesondere Mundschleimhautverträglichkeit und Schaumvermögen - ist jedoch der Einsatz von Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten, Monoglycerid-(ether)sulfaten, Olefinsulfonaten und Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden sowie deren Gemischen bevorzugt, die als wäßrige Pasten, vorzugsweise jedoch als wasserfreie Pulver oder Granulate, die beispielsweise im Flash-Dryer oder nach dem SKET-Verfahren erhalten werden, eingesetzt werden können.

#### Alkylsulfate und Alkylethersulfate

Alkylsulfate und Alkylethersulfate, die als Komponente (a) in Frage kommen, stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch Sulfatierung von primären Alkoholen - vorzugsweise Fettalkoholen oder Oxoalkoholen - oder deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten sowie nachfolgende Neutralisation der resultierenden Schwefelsäurehalbester mit Basen hergestellt werden. Vorzugsweise folgen sie der Formel (I),



(I)

in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $n$  für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 und  $X$  für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen, in Form ihrer Natriumsalze. Weitere Beispiele stellen die Sulfatierungsprodukte der Addukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Alkohole ebenfalls in Form ihrer Natriumsalze dar. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Natriumlaurylsulfat.

Monoglycerid(ether)sulfate

Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate, die ebenfalls als Komponente (a) in Frage kommen, stellen gleichfalls bekannte anionische Tenside dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise geht man zu ihrer Herstellung von Triglyceriden aus, die gegebenenfalls nach Ethoxylierung zu den Monoglyceriden umgeestert und nachfolgend sulfatiert und neutralisiert werden. Gleichfalls ist es möglich, die Partialglyceride mit geeigneten Sulfatierungsmitteln, vorzugsweise gasförmiges Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure umzusetzen [vgl. EP-B1 0561825, EP-B1 0561999 (Henkel)]. Die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Monoglycerid(ether)sulfate folgen vorzugsweise der Formel (II),



in der  $\text{R}^2\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und Y für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (II) eingesetzt, in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die ebenfalls als Komponente (a) eingesetzt werden können, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (III) folgen,



in der  $\text{R}^3$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in *Starch/Stärke* 45, 281 (1993), B.Salka in *Cosm.Toil.* 108, 89 (1993) sowie J.Kahre et al. in *SÖFW-Journal Heft 8*, 598 (1995) verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffato-

men, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyl-oligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl  $p$  in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während  $p$  in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert  $p$  für ein bestimmtes Alkyloligo-glykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad  $p$  von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^3$  kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge  $C_8$ - $C_{10}$  (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem  $C_8$ - $C_{18}$ -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-%  $C_{12}$ -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer  $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^3$  kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem  $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

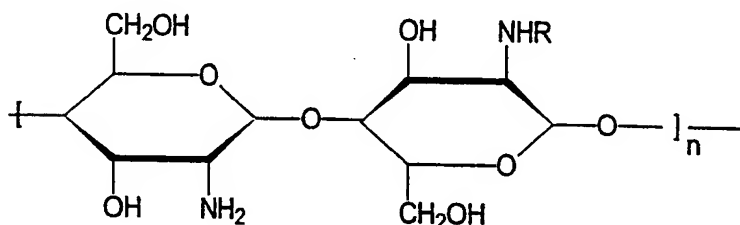
#### Wasserlösliche $\beta$ -(1,3)-Glucane

Unter der Bezeichnung Glucane werden Homopolysaccharide auf Basis der Glucose verstanden. Je nach sterischer Verknüpfung unterscheidet man zwischen  $\beta$ -(1,3)-,  $\beta$ -(1,4)- und  $\beta$ -(1,6)-Glucanen.  $\beta$ -(1,3)-Glucane weisen meist eine helicale Struktur auf, während Glucane mit einer 1,4-Verknüpfung im allgemeinen eine lineare Struktur besitzen. Die  $\beta$ -Glucane, die im Sinne der Erfindung als Komponente (b) in Betracht kommen, besitzen eine (1,3)-Struktur, d.h. sie sind weitgehend frei von unerwünschten (1,6)-Verknüpfungen. Vorzugsweise werden solche  $\beta$ -(1,3)-Glucane eingesetzt, deren Seitenketten ausschließlich (1,3)-Verknüpfungen aufweisen. Insbesondere enthalten die Mittel Glucane, die auf Basis von Hefen der Familie *Saccharomyces*, speziell *Saccharomyces cerevisiae* erhalten werden. Glucane dieser Art sind in technischem Maße nach den Verfahren des Stands der Technik zugänglich. So beschreibt die Internationale Patentanmeldung WO 95/30022 (Biotec-Mackzymal) ein Verfahren zur Herstellung solcher Stoffe, bei dem man Glucane mit  $\beta$ -(1,3)- und  $\beta$ -(1,6)-Verknüpfungen in solcher Weise mit  $\beta$ -(1,6)-Glucanasen in Kontakt bringt, daß praktisch alle  $\beta$ -(1,6)-Verknüpfungen gelöst werden. Vorzugsweise werden zur Her-

stellung der Glucane Glucanasen auf Basis von *Trichoderma harzianum* eingesetzt. Soweit es die Herstellung und Zugänglichkeit der in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Glucane angeht, wird in vollem Umfang auf die Offenbarung der oben genannten Schrift Bezug genommen. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von Tensiden und Glucanen in den Gemischen im Bereich von 100 : 1 bis 10 : 1 und vorzugsweise 90 : 1 bis 50 : 1.

### Chitosane und Chitosanderivate

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Tenside und Glucane zusammen mit Chitosanen und/oder Chitosanderivaten (Komponente c) eingesetzt werden. Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden - idealisierten - Monomerbaustein enthalten:



Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231-332**). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B.Gesslein et al. in **HAPPI 27, 57 (1990)**, O.Skaugrud in **Drug Cosm.Ind. 148, 24 (1991)** und E.Onsoyen et al. in **Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991)** erschienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus **Makromol. Chem. 177, 3589 (1976)** oder der französischen Patentanmeldung **FR-A 2701266** bekannt: Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen **DE-A1 4442987** und **DE-A1 19537001** (Henkel) offenbart werden, und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 2.500.000, vorzugsweise 800.000 bis 1.200.000 Dalton, eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88 % und einem



Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% aufweisen. Neben den Chitosanen als typischen kationischen Biopolymeren kommen im Sinne der Erfindung auch anionisch bzw. nichtionisch derivatisierte Chitosane, wie z.B. Carboxylierungs-, Succinylierungs- oder Alkoxylierungsprodukte in Frage, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift **DE-C2 3713099** (L'Oréal) sowie der deutschen Patentanmeldung **DE-A1 19604180** (Henkel) beschrieben werden. Diese zeichnen sich durch eine besonders hohe Verträglichkeit mit anderen Tensiden aus.

### Hilfs und Zusatzstoffe

Die unter der erfindungsgemäßen Verwendung der oberflächenaktiven Gemische erhältlichen Zubereitungen können als **Schleif- und Poliermittel** Kreide, Dicalciumphosphat, unlösliches Natriummetaphosphat, Aluminiumsilicat, Schichtsilicate, Hydrotalcite, Calciumpyrophosphat, feinteilige Kunstharze, Kieselsäuren, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidtrihydrat, Talkum, Zeolithe, Magnesiumaluminiumsilicat (Veegum®), Calciumsulfat, Magnesiumcarbonat und/oder Magnesiumoxid enthalten. Daneben kommen als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe schließlich **Aromakomponenten** in Frage, beispielsweise Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Anisöl, Steranisöl, Kümmelöl, Eukalyptusöl, Fenchel, Zimtöl, Nelkenöl, Geraniumöl, Salbeiöl, Pimentöl, Thymianöl, Majoranöl, Basilikumöl, Citrusöl, Gaultheriaöl oder eine oder mehrere daraus isolierte oder synthetisch erzeugte Komponenten dieser Öle, wie z.B. Menthol, Carvon, Anethol, Cineol, Eugenol, Zimtaldehyd, Cargophyllen, Geraniol, Citronellol, Linalool, Salven, Thymol, Terpinan, Terpinol, Methylchavicol und Methylsalicylat. Weitere geeignete Aromen sind z.B. Methylacetat, Vanillin, Ionone, Linalylacetat, Rhodinol und Piperiton. Als Süßungsmittel eignen sich entweder natürliche Zucker wie Sucrose, Maltose, Lactose und Fructose oder synthetische Süßstoffe wie z.B. Saccharin-Natriumsalz, Natriumcyclamat oder Aspartam. Ferner kommen für den Einsatz insbesondere in Zahnpasten als Hilfs- und Zusatzstoffe **Feuchthaltemittel** wie z.B. Sorbit oder Glycerin, Konsistenzregler, desodorierende Wirkstoffe, Wirkstoffe gegen Mund- und Zahnerkrankungen, wasserlösliche Fluorverbindungen wie z.B. Natriumfluorid oder Natriummonofluorophosphat in Betracht. Der Anteil der Hilfs- und Zusatzstoffe ist an sich unkritisch und richtet sich nach der Art des schließlich zu konfektionierenden Mittels. Üblicherweise wird der Anteil 5 bis 98 und vorzugsweise 80 bis 90 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Typische Zahnpasten, die einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung darstellen, weisen in der Regel folgende Zusammensetzung auf:

- (a) 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside,
- (b) 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% wasserlösliche  $\beta$ -(1,3)-Glucane, die im wesentlichen frei von  $\beta$ -(1,6)-Verknüpfungen sind,
- (c) 0 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% Chitosane bzw. Chitosanderivate,
- (d) 1 bis 25, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% Schleif- und Poliermittel,
- (e) 0 bis 65, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Feuchthaltemittel,
- (f) 0 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% Aromastoffe und

(g) 0 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% weitere Hilfsstoffe,

mit der Maßgabe, daß sich die Einsatzmengen mit Wasser zu 100 Gew.-% ergänzen.

## Beispiele

---

Die Tensidgemische wurden in eine Standard-Zahnpastenrezeptur eingesetzt. Das Schaumvermögen wurde gemäß der Reibschaummethode in einem EHMEDA-Reibschaumgerät bestimmt [Fette, Seifen, Anstrichmitt. 66, 955 (1964)]. Hierzu wurden 20 g Zahnpaste in 180 g Wasser dispergiert und im Schaumzylinder auf 45°C erwärmt. Dort wurde durch 60 s Reibung mit einer vertikal rotierenden Perlonbürste bei 2600 UpM an einem zylindrisch geformten Metalldrahtgitter Schaum erzeugt. In Tabelle 1 ist das Schaumvolumen nach 0,5 min und 5 min nach Beendigung der Schaumerzeugung sowie das nach 5 min aus dem Schaum abgeschiedene Drainagewasser aufgeführt. Die Beurteilung der Stabilität erfolgte subjektiv nach Lagerung über 4 Wochen bei 40°C; dabei bedeutet (+) stabil, homogene Verteilung der Abrasivstoffe; (-) Agglomeration und (-) Sedimentation. Die Geschmacksbeurteilung erfolgte nach dem Zähneputzen durch 5 unabhängige Testpersonen nach folgenden Kriterien: (++) = Aroma vorherrschend, kein Beigeschmack; (+) = leichter Beigeschmack; (-) = intensiver Beigeschmack. Die Beispiele 1 bis 4 in Tabelle 1 sind erfindungsgemäß, die Beispiele V1 bis V3 dienen zum Vergleich.

**Tabelle 1****Beurteilung von Zahnpasten (Mengenangaben als Gew.-%)**

Zusammensetzung / Performance	1	2	3	4	V1	V2	V3
Sodium Lauryl Sulfate	2,0	-	2,0	-	2,0	-	2,0
Sodium Glyceryl Cocoate Sulfate	-	2,0	-	2,0	-	2,0	-
Coco Glucosides	-	-	0,5	1,0	-	-	-
Betaglucane*	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-
Chitosan**	-	-	0,1	0,1	-	-	0,1
Silica Gel	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
Sodium Carboxymethyl Cellulose	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Saccharin, Sodium Salt	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sodium Benzoate	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sodium Fluoride	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Sorbitol (70 Gew.-%ig)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Glycerol (86 Gew.-%ig)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Flavour	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Wasser	ad 100						
<b>Reibeschaum [ml]</b>							
- nach 0,5 min	780	810	820	830	740	760	780
- nach 5 min	600	610	610	640	530	530	520
- Drainagewasser	60	55	55	60	70	65	75
Stabilität	+	+	+	+	-	-	-
Geschmackliche Beurteilung	+	+	+	++	-	+	+

\*) Highcareen® GS, \*\*) Hydagen® CMF (beides Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)

**Patentansprüche**

---

1. Verwendung von oberflächenaktiven Gemischen, enthaltend
  - (a) anionische und/oder nichtionische Tenside und
  - (b) wasserlösliche  $\beta$ -(1,3)-Glucane, die im wesentlichen frei von  $\beta$ -(1,6)-Verknüpfungen sind,zur Herstellung von Mund- und Zahnpflegemitteln.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (a) anionische Tenside einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten und Olefinsulfonaten gebildet wird.
3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (a) nichtionische Tenside vom Typ der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside einsetzt.
4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (b) wasserlösliche  $\beta$ -(1,3)-Glucane einsetzt, die auf Basis von Hefen der Familie *Saccharomyces* erhalten werden.
5. Verwendung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Glucane einsetzt, die erhalten werden, indem man Glucane mit  $\beta$ -(1,3)- und  $\beta$ -(1,6)-Verknüpfungen in solcher Weise mit  $\beta$ -(1,6)-Glucanasen in Kontakt bringt, daß praktisch alle  $\beta$ -(1,6)-Verknüpfungen gelöst werden.
6. Verwendung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Glucane einsetzt, die zuvor mit Glucanasen auf Basis von *Trichoderma harzianum* behandelt worden sind.
7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Tenside und die Glucane im Gewichtsverhältnis 100 : 1 bis 10 : 1 einsetzt.
8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als weitere Komponente (c) Chitosane und/oder Chitosanderivate einsetzt.
9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Zahnpasten, Zahngele, Mundwässer oder Kaugummis herstellt.

## 10. Zahnpasten, enthaltend

- (a) 1 bis 10 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside,
- (b) 0,1 bis 2 Gew.-% wasserlösliche  $\beta$ -(1,3)-Glucane, die im wesentlichen frei von  $\beta$ -(1,6)-Verknüpfungen sind,
- (c) 0 bis 2 Gew.-% Chitosane bzw. Chitosanderivate,
- (d) 1 bis 25 Gew.-% Schleif- und Poliermittel,
- (e) 0 bis 65 Gew.-% Feuchthaltemittel,
- (f) 0 bis 3 Gew.-% Aromastoffe und
- (g) 0 bis 5 Gew.-% weitere Hilfsstoffe,

mit der Maßgabe, daß sich die Einsatzmengen mit Wasser zu 100 Gew.-% ergänzen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/01828

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 23582 A (HENKEL KGAA ) 8 September 1995 (1995-09-08) claims & DE 44 06 748 A 7 September 1995 (1995-09-07) cited in the application ---	1-3,9,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 January 1999 (1999-01-29) & JP 10 287536 A (TAKEDA CHEM IND LTD), 27 October 1998 (1998-10-27) abstract ---	1,4,5,9, 10
A	GB 2 176 795 A (FMC CORP) 7 January 1987 (1987-01-07) page 6; example G ---	1,9,10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2000

Date of mailing of the international search report

13/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pelli Wablat, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/01828

## C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

C. No.	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 30403 A (LARM OLLE) 16 November 1995 (1995-11-16) the whole document ----	1,8-10
A	US 3 931 398 A (GAFFAR ABDUL ET AL) 6 January 1976 (1976-01-06) cited in the application claims ----	1
A	WO 95 30022 A (BIOTEC MACKZYMAL AS ) 9 November 1995 (1995-11-09) cited in the application claims ----	1,4-6
P,A	WO 99 32073 A (CIBA GEIGY AG ) 1 July 1999 (1999-07-01) the whole document -----	1-10



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01828

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9523582	A	08-09-1995	DE 4406748 A DE 59504148 D EP 0748205 A ES 2125007 T JP 9509665 T	07-09-1995 10-12-1998 18-12-1996 16-02-1999 30-09-1997
JP 10287536	A	27-10-1998	NONE	
GB 2176795	A	07-01-1987	US 4774093 A DE 3621303 A JP 62030102 A SE 8602805 A	27-09-1988 08-01-1987 09-02-1987 26-12-1986
WO 9530403	A	16-11-1995	AU 687560 B AU 2458595 A EP 0758223 A JP 9512818 T SE 9401540 A US 5711938 A	26-02-1998 29-11-1995 19-02-1997 22-12-1997 05-11-1995 27-01-1998
US 3931398	A	06-01-1976	US 3993747 A	23-11-1976
WO 9530022	A	09-11-1995	NO 941581 A AU 703251 B AU 2146495 A CA 2189010 A EP 0759089 A FI 964339 A JP 9512708 T	30-10-1995 25-03-1999 29-11-1995 09-11-1995 26-02-1997 28-10-1996 22-12-1997
WO 9932073	A	01-07-1999	AU 2052699 A	12-07-1999

PCT/EP 00/01828

IPK 7 A61K7/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 95 23582 A (HENKEL KGAA )  8. September 1995 (1995-09-08)  Ansprüche  &amp; DE 44 06 748 A  7. September 1995 (1995-09-07)  in der Anmeldung erwähnt</p> <p>---</p>	1-3,9,10
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 1999, no. 01,  29. Januar 1999 (1999-01-29)  &amp; JP 10 287536 A (TAKEDA CHEM IND LTD),  27. Oktober 1998 (1998-10-27)  Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1,4,5,9, 10
A	<p>GB 2 176 795 A (FMC CORP)  7. Januar 1987 (1987-01-07)  Seite 6; Beispiel G</p> <p>---</p>	1,9,10

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

**\*A\*** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.

**"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden**

**Y** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegender ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juli 2000

**Absendedatum des internationalen Recherchenberichts**

13/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Pelli Wablat, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01828

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 30403 A (LARM OLLE) 16. November 1995 (1995-11-16) das ganze Dokument ---	1,8-10
A	US 3 931 398 A (GAFFAR ABDUL ET AL) 6. Januar 1976 (1976-01-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1
A	WO 95 30022 A (BIOTEC MACKZYMAL AS ) 9. November 1995 (1995-11-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1,4-6
P,A	WO 99 32073 A (CIBA GEIGY AG ) 1. Juli 1999 (1999-07-01) das ganze Dokument -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01828

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9523582 A	08-09-1995	DE 4406748 A DE 59504148 D EP 0748205 A ES 2125007 T JP 9509665 T	07-09-1995 10-12-1998 18-12-1996 16-02-1999 30-09-1997
JP 10287536 A	27-10-1998	KEINE	
GB 2176795 A	07-01-1987	US 4774093 A DE 3621303 A JP 62030102 A SE 8602805 A	27-09-1988 08-01-1987 09-02-1987 26-12-1986
WO 9530403 A	16-11-1995	AU 687560 B AU 2458595 A EP 0758223 A JP 9512818 T SE 9401540 A US 5711938 A	26-02-1998 29-11-1995 19-02-1997 22-12-1997 05-11-1995 27-01-1998
US 3931398 A	06-01-1976	US 3993747 A	23-11-1976
WO 9530022 A	09-11-1995	NO 941581 A AU 703251 B AU 2146495 A CA 2189010 A EP 0759089 A FI 964339 A JP 9512708 T	30-10-1995 25-03-1999 29-11-1995 09-11-1995 26-02-1997 28-10-1996 22-12-1997
WO 9932073 A	01-07-1999	AU 2052699 A	12-07-1999